

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-142447

(43)Date of publication of application : 24.05.1994

(51)Int.Cl.

**B01D 53/34**  
**B01D 53/34**

(21)Application number : 04-294231

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 02.11.1992

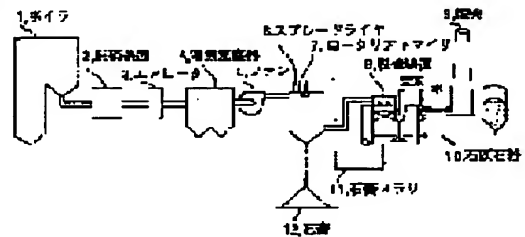
(72)Inventor : TATANI ATSUSHI  
FUJITA HIROSHI  
ONIZUKA MASAKAZU

**(54) TREATMENT OF GYPSUM SLURRY FROM WET STACK GAS DESULFURIZER**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To save energy for the device and to economize resources by drawing off a gypsum slurry from a wet stack gas desulfurizer, spraying the slurry into a high-temp. waste gas on the upstream side of the desulfurizer to dry the gypsum slurry, recovering the gypsum as the powdery and granular body to eliminate the waste water.

**CONSTITUTION:** The SO<sub>x</sub> in the waste gas are brought into contact with a liq. absorbent contg. CaCO<sub>3</sub> as the absorbent in the absorption tower of a wet stack gas desulfurizer 8 to form CaSO<sub>3</sub> which is oxidized with air and deposited as a gypsum crystal, and the crystal is drawn off as a gypsum slurry 11. The slurry 11 is sent to a spray drier 6 furnished on the upstream side of the desulfurizer 8 and sprayed into the waste gas at about 140° C. The contact time with waste gas is controlled to about 10 sec, the water is vaporized, and the gypsum 12 is drawn off from the bottom. The powdery and granular by-product gypsum is recovered in such a manner without using a centrifugal separator. Since the filtrate is not left, the filtrate recycling and waste water treating equipment can be eliminated and an absorbent slurry preparing equipment is not needed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.11.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-142447

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/34	1 2 5 R E	Z A B		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-294231

(22)出願日 平成 4 年(1992)11月 2 日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号

(72)発明者 多谷 淳

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 藤田 浩

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 鬼塚 雅和

広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

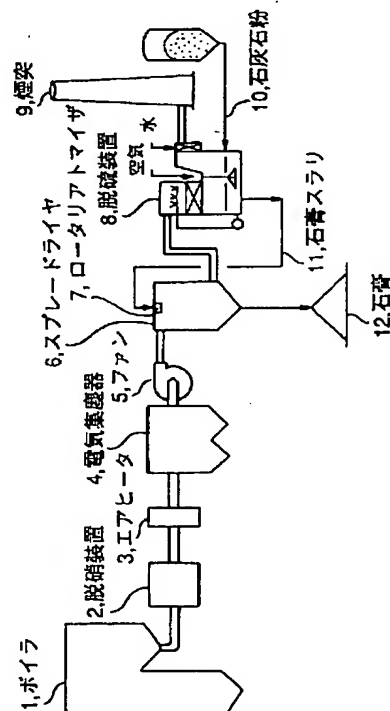
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 湿式排煙脱硫装置からの石膏スラリの処理方法

(57)【要約】

【目的】 湿式排煙脱硫装置からの石膏スラリの処理方法に関する。

【構成】 排ガス中に含まれる硫黄酸化物を湿式排煙脱硫装置で処理して石膏を副産品として回収する方法において、湿式排煙脱硫装置から石膏スラリを抜き出し、該石膏スラリを湿式排煙脱硫装置前流の高温排ガス中に噴霧させて蒸発乾燥して石膏を粉粒体として回収し無排水化する湿式排煙脱硫装置からの石膏スラリの処理方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中に含まれる硫黄酸化物を湿式排煙脱硫装置で処理して石膏を副産品として回収する方法において、湿式排煙脱硫装置から石膏スラリを抜き出し、該石膏スラリを湿式排煙脱硫装置前流の高温排ガス中に噴霧させて蒸発乾燥して石膏を粉粒体として回収し、無排水化することを特徴とする湿式排煙脱硫装置からの石膏スラリの処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は湿式排煙脱硫装置からの石膏スラリの処理方法に関し、さらに詳しくは排ガス中の硫黄化合物（以下、 $\text{SO}_x$ と略記する）を湿式排煙脱硫し、副産品としての石膏を省エネルギー的に効率よく回収すると共に、排水を全く出さない方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、排煙脱硫方法は湿式法が多数実用に供されているが、中でも事業用火力発電所の大型排煙脱硫装置として主流を占める湿式石灰・石膏法がよく知られている。（安藤淳平：“世界の排煙浄化技術”

（財）石炭技術研究所（1990），P.99～121）この技術は例えば特許第899234号（特公昭50-17318号公報）に記載されているとおり、 $\text{CaCO}_3$ や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を吸収剤として水に懸濁したスラリとなし、スラリ散布手段を設けた吸収塔に供給して排煙脱硫を行ない、吸収塔下部に設けたスラリ受けタンクでは $\text{SO}_x$ を吸収して生成した亜硫酸カルシウムを酸化して石膏に転化し、この石膏を含むスラリを遠心分離器へ導いて粉粒体の石膏を分離し、分離ろ液を排出するものである。分離された石膏はベルトコンベアを介して石膏貯蔵庫に入れられ、リクレーマなどを介して石膏ボードやセメント工場へ搬出される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、このような湿式石灰・石膏法排煙脱硫において、従来は石膏スラリを一旦、遠心分離器へ送り、粉粒体の石膏を回収すると共に分離ろ液を排出するものであった。

【0004】 しかしながら、このような従来法の場合には次の欠点があった。

（1）副産品として回収される石膏は石膏ボードやセメント工場で利用されるが、輸送や貯蔵を効率よく行なうため、粉粒体として取り扱うので、湿式排煙脱硫装置での大量の石膏スラリから粉粒体石膏を分離するための大がかりな遠心分離設備が必要とされ、そのための動力費が嵩んだ。

（2）排出される分離ろ液は微粒石膏を含むので厳しい排水水質管理に適合するための排水処理設備を介して放流する必要があり、設備運転費が嵩んだ。

【0005】 地球環境とエネルギー問題がクローズアップされている現在、とりわけ省エネルギー、省資源への取り

組みが重要であり、本発明は上記2項の欠点を解消し湿式排煙脱硫装置の省エネルギー、省資源に寄与することができる湿式排煙脱硫装置からの石膏スラリの処理方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は排ガス中に含まれる硫黄酸化物を湿式排煙脱硫装置で処理して石膏を副産品として回収する方法において、湿式排煙脱硫装置から石膏スラリを抜き出し、該石膏スラリを湿式排煙脱硫装置前流の高温排ガス中に噴霧させて蒸発乾燥して石膏を粉粒体として回収し、無排水化することを特徴とする湿式排煙脱硫装置からの石膏スラリの処理方法である。

【0007】 本発明は上記構成を有するものであるが、湿式排煙脱硫装置から抜き出された石膏スラリはサイクロンを通して濃縮して適当濃度、例えば5～50wt%の石膏スラリとし、石膏希薄スラリは湿式排煙脱硫装置の吸収塔に戻し、濃縮した石膏スラリを例えば電気集塵装置の下流で湿式排煙脱硫装置の上流に設けたスプレードライヤ中の高温排ガス中に噴霧し、スプレードライヤ底部のサイクロン効果によって石膏粉粒体、特に好ましくは粒径の大きい石膏粒子のみ、を排ガスから分離回収し、排ガスだけ、または微細な石膏粒子を含む排ガスを湿式排煙脱硫装置に導入するようにすることが好ましい。

## 【0008】

【作用】 スラリから固形物を得る手段として噴霧乾燥は一般に知られているが、今まで湿式排煙脱硫装置に利用できなかったのは石膏分離ろ液を湿式排煙脱硫装置の補給水として再利用するために、噴霧乾燥に着眼されていないことによるものと考えられる。

【0009】 しかしながら、本発明方法におけるように、湿式排煙脱硫装置へ導入される排ガス中に多量の石膏スラリを噴霧することによって、排ガス温度が低下するので、従来法で必要とされた湿式排煙脱硫装置の水分蒸発による補給水量は少なくなるほか、特に本発明方法によれば、吸収剤である $\text{CaCO}_3$ または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を粉粒体のまま直接吸収塔へ供給する方法（この方法は設備が安価で動力費が少ない）を併用できる利点がある。従来のごとく、吸収剤を一旦スラリにした後、これを吸収塔へ供給する複雑な吸収剤調整供給方法では、補給水や多量の石膏分離ろ液を必要とするので噴霧乾燥を利用することはできなかったものである。

【0010】  $\text{SO}_x$ を含む排ガス、例えば石炭火力発電所のボイラ排ガスは乾式脱硝処理、熱交換器での熱回収、乾式電気集塵器でのフライアッシュ捕集を経て湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置に導入されるが、本発明では乾式電気集塵器出口排ガスの全部または一部をスプレードライヤに通した後、湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置に導いて処理する。

【0011】 湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置の吸収塔で

は $\text{CaCO}_3$ を吸収剤として含有する吸収液と接触させ $\text{SO}_x$ を吸収する。吸収液中に吸収された $\text{SO}_x$ は直ちに $\text{CaCO}_3$ と反応して $\text{CaSO}_3$ を生成するが吸収液を空気酸化することによって $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 石膏結晶として晶析させる。石膏を含む吸収液は $\text{SO}_2$ 吸収量に見合っている石膏スラリーとして吸収塔から抜き出す、サイクロンを通して濃縮石膏スラリーを抜き出すので5～50wt%の石膏スラリーとなる。

【0012】この石膏スラリーをスプレードライヤへ送り、約140℃排ガス中に噴霧する。排ガスとの接触時間は約10秒で水分は蒸発し石膏が粉粒体となる。排ガス温度は蒸発水量によって変化するが通常60℃程度になるまで蒸発乾燥させることができるので、排ガス中の $\text{SO}_2$ 濃度が2500ppm程度までの脱硫によって副生する石膏スラリーを外部加熱なしで処理することができる。

【0013】スプレードライヤの底部ではサイクロン効果で石膏粉粒体を排ガスから分離する一方、約60℃の低温排ガスは湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置へ導かれる。この湿式脱硫装置ではもはや排ガス中への水分蒸発は殆んどないから蒸発損失に伴う補給水は不要で、ミストエリミネータの洗浄水やポンプのシール水の流入で水バランスがとれる。しかも従来のごとく石膏分離液がなく、吸収剤 $\text{CaCO}_3$ は粉粒体のまま直接吸収塔へ供給する方法が採用できるので、従来の複雑な吸収剤スラリー調整供給設備が省略され、設備の簡素化と動力費が削減可能となる。さらに、洗浄水やシール水の余剰水は石膏スラリーとして抜き出され噴霧乾燥されるので排水が全く出ない特徴がある。

【0014】このように、本発明は動力費の嵩む遠心分離設備と分離液処理設備と排水放流処理設備、それに吸収剤スラリー調整設備が省略できる効果が奏される。

【0015】

【実施例】本発明方法の1実施態様例を図1によって説明する。石炭火力発電所のボイラ1からの排ガスは脱硝2、エアヒータ3、電気集塵器4、ファン5を介してスプレードライヤ6に導かれる。スプレードライヤ6入口での排ガスは温度約140℃で $\text{SO}_2$ ガス約800ppmを含有する。スプレードライヤ6の上部にはロータリーアトマイザ7が設備され、該ロータリーアトマイザ7を経て排ガス中に石膏スラリー11を噴霧する。石膏スラリー11は湿式石灰・石膏法の脱硫装置8から図示省略のサイクロンを経て抜き出されて来るもので、約10wt%の石膏結晶粒子を含む水スラリーである。この石膏スラリー濃度は排ガス中の $\text{SO}_2$ 濃度などによって5～50wt%に調整される。約140℃の排ガス中に噴霧された石膏スラリーは直ちに水が蒸発して、石膏粉粒体となり、スプレードライヤ6の底部から石膏12が抜き出される。ここで、石膏粉粒体を排ガスから分離しやすいようにスプレードライヤの排ガス出口部をサイクロン形状に

するか、または別にサイクロンを設ける。

【0016】スプレードライヤから出た排ガスの温度は水の蒸発によって約60℃になるが、出口排ガスの水露点温度52℃より高くなるように蒸発させる水量を石膏スラリー濃度とからめて調整する。800ppmの $\text{SO}_2$ を脱硫して得られる10wt%の石膏スラリーを噴霧乾燥した後の排ガス温度は140℃から60℃になるが、石膏スラリー濃度を15wt%に濃縮した後噴霧した場合の出口排ガス温度は90℃になる。逆に石膏スラリー濃度を薄くして蒸発水量を増やすと、ついには排ガス石膏粉粒体が湿潤して粉粒体として取り扱い不能になるので必ず水露点温度より高い排ガス温度になるように石膏スラリーの水量を管理する必要がある。

【0017】スプレードライヤ6から出た約60℃の排ガスは湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置8に送られる。この湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置8は排ガスと吸収液を接触させて $\text{SO}_2$ を吸収除去する吸収塔、吸収液を受ける吸収液タンク、吸収液タンクに吸収剤である石灰石粉( $\text{CaCO}_3$ )10を粉体のまま供給する設備、吸収液を吸収塔に循環散布する循環ポンプ、吸収液中に吸収された $\text{SO}_2$ が $\text{CaCO}_3$ と反応して生成する $\text{CaSO}_3$ を酸化して $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 石膏結晶にするための酸化用空気スパージャ、吸収塔から吸収液ミストが排ガスに同伴して散逸するのを防止するミストエリミネータ、ミストエリミネータの水洗浄設備、吸収液タンクから液体サイクロンを介して石膏スラリーを抜き出す設備から構成される。

【0018】吸収塔では排ガスは吸収液によって洗浄され、800ppmの $\text{SO}_2$ は約90%が脱硫されると共に排ガス温度は52℃になる。ここで排ガス中への蒸発水量はスプレードライヤ6における蒸発水量の約1/10と僅かである。この蒸発水量を抜き出し石膏スラリー11の水量の合計量はミストエリミネータの水洗浄によって流入する水量と平衡する。

【0019】湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置8から出た浄化排ガスは必要に応じて再加熱装置で昇温した後、煙突9から大気中へ拡散させる。

【0020】以下、石炭燃焼排ガスについて、図1のフローに従って本発明方法を適用した具体的な試験例をあげて説明する。石炭燃焼量25kg/hの燃焼炉から発生する排ガス200m<sup>3</sup>N/hをアンモニア接触還元法による乾式脱硝装置に導き、次いで熱交換器を通して140℃まで冷却し乾式集塵器で処理した後、排ガスファンを介して、図1に示したごとく、本発明方法より構成されるスプレードライヤと湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置の試験装置に排ガス18m<sup>3</sup>N/hを分取して導いた。

【0021】

○スプレードライヤ： 200mmφ×1500mmH

○入口排ガス流量： 18m<sup>3</sup>N/h

入口排ガス温度： 140℃  
 入口排ガス水分： 8 vol %  
 入口排ガスSO<sub>2</sub>濃度： 800 ppm (乾式基準)  
 ○噴霧石膏スラリー濃度： 10 wt %  
 ○噴霧石膏スラリー供給量： 870 ml/h  
 ○出口排ガス温度： 60℃  
 【0022】○排煙脱硫装置： 吸収塔： 20mmφ  
 ×4000mmH  
 吸収液タンク： 10リットル  
 吸収液スラリー循環流量： 270リットル/h  
 入口ガス流量： 19m<sup>3</sup> N/h  
 入口ガス温度： 60℃  
 ○入口ガスSO<sub>2</sub>濃度： 790 ppm (乾式基準)  
 出口ガスSO<sub>2</sub>濃度： 80 ppm (乾式基準)  
 拔出し石膏スラリー濃度： 10 wt %  
 拔出し石膏スラリー流量： 870 ml/h  
 拔出し石膏スラリーに含まれる石膏 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)： 9.5 wt %  
 拔出し石膏スラリーに含まれる未反応石灰石 (CaCO<sub>3</sub>)： 0.5 wt %

【0023】上記諸数値は試験装置を約100時間連続運転し、全系が定常状態運転に維持されている時の代表的データを示した。

【0024】スプレードライヤ底部のサイクロンから分離して得られる噴霧乾燥物の組成は付着水分：5 wt %、石膏 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)：95 wt % (乾量基準)、石灰石 (CaCO<sub>3</sub>)：5 wt %であり、粉粒体として取り扱いが可能であった。

【0025】湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置からの拔出しスラリーはスプレードライヤに送られ、前述の通り石膏を粉粒体として回収する一方、水は蒸発してしまうため、余剰水を排水として全く出す必要がない運転が達成された。この実施例において得られた石膏粉粒体は次の2点の特徴をもつ。その1つはフライアッシュが含まれない純度の高い石膏が得られたことである。これは乾式集塵器の後流で、かつ湿式排煙脱硫装置の前流にスプレードライヤを設けたことによって燃焼炉から発生したフライアッシュ (ばいじん) が乾式集塵器で除去されるためである。その2つは石膏粉粒体の平均粒子径が吸収液

スラリー中に含まれる石膏粒子の平均粒子径よりも大きいことである。すなわち、回収された石膏粉粒体の中に粒子径の小さなものが少なくなっていることである。粒子径の小さい石膏は粉塵として飛散しやすい上に市場価値を低下させるもので好まれないので本発明方法で得られる石膏は市場価値の高いものが得られた。

【0026】通常スプレードライヤが利用される産業分野ではスプレードライヤで得られる乾燥固形物を十分に回収するためスプレードライヤの後流に乾式電気集塵器又はバグフィルタのごとき精密集塵装置を設ける。しかし、本発明では、この常識は採用せず、スプレードライヤ底部にサイクロンを設けて粗粒石膏だけを回収し、微細粒石膏は排ガスに同伴させたまま湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置へ導いた。すなわち、従来必要とされていた精密集塵器をスプレードライヤの後流には設けないので、微細粒石膏が再び吸収塔でSO<sub>2</sub>と共に捕集される。

【0027】この微細粒石膏は吸収塔での化学反応によって、次々と生成される石膏の種晶として利用でき、成長して大きな石膏粒子へと変化する。このサイクルによって本発明方法では連続して粗粒石膏をスプレードライヤ底部サイクロンから回収できた。さらに、微細粒石膏の種晶効果として吸収液の石膏過飽和度を低く保つことができ、吸収塔や配管の内壁へ石膏スケールが付着しなくなり、スケール閉塞トラブルによる運転への支障を防止できる効果も併せて得られることを確認した。

【0028】

【発明の効果】本発明により下記の効果が奏される。

(1) 湿式石灰・石膏法排煙脱硫装置に従来は不可欠であった遠心分離設備を省略し、石膏スラリーを排ガス中に噴霧乾燥することによって副生石膏が粉粒体として回収できる。

(2) 石膏分離ろ液が出ないからろ液送液再循環設備と、排水処理設備が省略できる。

(3) 吸収剤スラリー調整設備が不要で、石灰石粉を直接吸収液タンクへ供給できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の説明図。

【図1】

